

⑯日本国特許庁(JP)

⑪特許出願公開

⑫公開特許公報(A)

昭54—92588

⑬Int. Cl.²
 B 01 J 23/42
 B 01 J 37/02
 H 01 M 4/92 //
 B 22 F 9/00

識別記号 ⑭日本分類
 13(9) G 33
 13(9) G 01
 57 E 212.1
 12 C 243

府内整理番号
 7624—4G
 7624—4G
 7268—5H
 7047—4K

⑮公開 昭和54年(1979)7月21日
 発明の数 3
 審査請求 未請求

(全4頁)

⑯プラチナ分散液とプラチナ触媒の製造法

⑰発明者 カルヴィン・ローレンス・ブッシュネル

⑱特 願 昭53—153620

アメリカ合衆国コネチカット州
グラストンベリー・メイン・ス

⑲出 願 昭53(1978)12月11日

トリート1515

優先権主張 ⑳1977年12月12日㉑米国(US)

ユナイテッド・テクノロジーズ
・コーポレーション

㉒859334

アメリカ合衆国コネチカット州
ハートフォード・フィナンシヤル・プラザ1

㉓発明者 ヴィノツド・モチラル・ジャラン
アメリカ合衆国コネチカット州
マンチエスター・ラルフ・ロード160

㉔代理 人 弁理士 明石昌毅

明細書

1.発明の名称

プラチナ分散液とプラチナ触媒の製造法

2.特許請求の範囲

(1)高度に分散されたプラチナを含有する分散液を形成する方法に於て、水溶媒体中に塩化白銀酸とニチオニ酸ナトリウムとを混合して、プラチナを含有する粒子の分散液を形成することを特徴とする方法。

(2)高度に分散されたプラチナを含有する分散液を形成する方法に於て、

(a)塩化白銀酸の水溶液を形成することと、

(b)前記水溶液に過酸化水素とニチオニ酸ナトリウム水溶液とを添加し、約5μm以下の平均直径を有するプラチナを含有する粒子を含む高度に分散されたプラチナを含有する分散液を形成することと、

を含んでいることを特徴とする方法。

(3)担体材料上に担持されたプラチナ触媒を形成する方法に於て、

(a)水と担体材料との混合物を形成することと、
 (b)前記混合物に塩化白銀酸とニチオニ酸ナトリウムとを添加して担体材料上に担持されたプラチナ触媒を形成することと、
 を含んでいることを特徴とする方法。

3.発明の詳細を説明

本発明はプラチナを含有するコロイド分散液を形成する方法に係り、又燃料電池用電極に使用され得るようかかる分散液を担体材料に吸着せしめる方法に係る。

一般にプラチナ触媒活性はプラチナの表面積が増大するにつれて増大する。プラチナの表面積を増大する為には、プラチナ触媒を微細に分割された状態で、即ち5μm以下の平均直径を有するプラチナ触媒を形成することが必要である。

プラチナ触媒を形成する方法は多種知られており、最も一般的な方法はプラチナを直接吸着してこれを析出することである。塩化白銀酸はプラチナの最も低廉な形態の一つである。塩化白銀酸は認識し得る量にてカーボンブラック(一つの担体

材料である)上に直接吸着されることはない。

塩化白銀酸をゆつくりと還元することにより析出することは一般的に行なわれている方法である。Bond (1956年のTrans. Farady Soc. 52, 1235参照)はクエン酸ナトリウムを使用して $1.5 \text{ } \mu$ の粒子寸法を有するプラチナを形成した。Barber (米国特許第3,440,107号)、Arcano (米国特許第3,457,116号)、Turkevich等 (1970年のScience 169, 873頁参照)、Bryce-Smith等 (ドイツ連邦共和国特許第2,117,439号)は、それぞれシラン、アルコール、酒石酸塩、ナフタール酸塩を使用して表面積の大きいプラチナ触媒を形成した。

最近では Petrow (米国特許第4,044,193号、同第3,922,512号、同第3,992,331号)が塩化白銀酸よりプラチナを含有する物質を形成すべく、中間生成物として亜硫酸プラチナ錯塩を形成しその後酸化処理することを含む複雑で手の込んだ方法を使用して同様の結果を得た。

上述の文献や特許は微細なプラチナ粒子を与える方法を提供するものである。

本発明の一つの実施例に於ては、塩化白銀酸とニチオン酸ナトリウムとは過酸化水素の存在の下で反応せしめられる。過酸化水素が存在していれば安定なコロイド分散液が形成され、一般により高度に分散されたプラチナが形成される。

本発明の他の一つの実施例に於ては、担体材料上に担持されたプラチナ触媒は、担体材料の水溶液懸濁液を形成し次いで塩化白銀酸と過酸化水素とニチオン酸ナトリウムとを添加することにより形成される。

本発明によれば、プラチナ粒子の一様な粒子の寸法の分布は $5 \text{ } \mu$ 以下であり、一般に平均粒子寸法は $2.5 \text{ } \mu$ 以下となる。

以下に本発明をその好ましい実施例及び幾つかの例について詳細に説明する。

好ましくは約 $5 \sim 100 \text{ g/l}$ の濃度を有する塩化白銀酸水溶液が形成される。濃度が約 100 g/l 以上であれば反応系は濃度が高すぎるものとなつてプラチナの粒子寸法が所要の寸法を越えること

特開昭54-92588(2)
ると言わわれている方法を開示しているが、これらの方法は複雑で手の込んだ工程を要し或は又比較的高価な反応物を要する。

本発明の一つの目的は、約 $5 \text{ } \mu$ 以下の好ましくは約 $2.5 \text{ } \mu$ 以下の平均直径を有する高度に分散されたプラチナを形成する方法を提供することである。

本発明の他の一つの目的は、容易に担体材料上に吸着され得る高度に分散されたプラチナを形成する方法を提供することである。

本発明の更に他の一つの目的は、比較的低廉な反応物を使用して所要のプラチナ粒子を得る簡単な方法を提供することである。

本発明の更に他の一つの目的は、炭素にて形成された担体材料に吸着されたプラチナ触媒を形成する方法を提供することである。

本発明は、塩化白銀酸とニチオン酸ナトリウムとを混合し、炭素の如き担体材料に吸着される高度に分散されたプラチナゾルを形成することを含む、プラチナを含有するコロイド分散液を形成す

(4)

がある。濃度が約 5 g/l 以下であると反応系は取扱いや経済性などの実際的な点で体積が大きすぎるものとなつてしまう。上述した濃度範囲は温度や他の反応物の濃度の如き反応系の変化するパラメータによつて変化してよいことが理解されよう。

塩化白銀酸が好ましいプラチナの源であるが、ナトリウム塩の如き塩化白銀酸の塩が使用されてもよい。

ニチオン酸ナトリウムの水溶液が塩化白銀酸の水溶液と混合されて、 $5 \text{ } \mu$ 以下、一般には $2.5 \text{ } \mu$ 以下の平均粒子寸法を有するプラチナを含有するコロイド分散液が形成される。塩化白銀酸の水溶液は黄色乃至オレンジ色の透明溶液であり、ニチオン酸ナトリウムの水溶液は明るい黄色の透明溶液である。ニチオン酸ナトリウムの水溶液が塩化白銀酸の水溶液と混合されると、その溶液は暗い焦げたようなオレンジ色となるが透明のままである。

ニチオン酸ナトリウムに対する塩化白銀酸の比

(5)

-500-

(6)

は $5 \text{ m}\mu$ 以下の平均直径を有するプラチナを含有する粒子を与えるような比でなければならないが、特にこの比は約 2 : 1 ~ 約 1 : 5 の範囲内であるのが好ましい。この比が 2 : 1 以上になると必ずしも全ての塩化白銀酸が反応する訳ではなく、約 1 : 5 以下になるとニチオニ酸ナトリウムは浪費されることになる。ニチオニ酸ナトリウムの水溶液の濃度範囲は約 10 ~ 100 g/l であるのが好ましい。

塩化白銀酸とニチオニ酸ナトリウムの反応により得られるプラチナのコロイド分散液は、長期間に亘つて安定化しようとしないことが解つている。長期間即ち数日の後にはこのコロイド分散液は沈殿物を生じ始め、このことはプラチナを含有する粒子の大きさが所要の大きさ以上に大きくなつてゐることを示している。

この反応系に過酸化水素を添加することにより安定したコロイド分散液が得られることが解つた。過酸化水素はニチオニ酸ナトリウムと混合される前に或は混合された直後に塩化白銀酸溶液に添加

(7)

あることが解つているが、この温度範囲も反応物の濃度の如きこの反応系の変化するパラメータにより変化してよいことに留意されたい。

上述の方法により形成されたプラチナを含有する分散液の組成は解らない。しかしニチオニ酸ナトリウムは多数の金属イオンを容易に金属に還元することができるので、又本発明のプラチナを含有する分散液を使用して形成された触媒は更に還元しなくとも、即ち高温度の水素環境に於て還元しなくとも電気触媒的に活性があるので、非常に微細なプラチナ金属粒子が分散液内に分散されているものと考えられる。

塩化白銀酸とニチオニ酸ナトリウムとの水溶混合物或はこれらと過酸化水素との水溶混合物により、 $5 \text{ m}\mu$ 以下の、一般に $2.5 \text{ m}\mu$ 以下の平均粒子寸法を有するプラチナを含有するコロイド分散液が得られる。次いでこのプラチナ分散液は従来の任意の要領にて担体材料上に吸着される。担体材料は水溶分散液の形で添加されるのが好ましい。担体材料上に吸着されたプラチナ触媒は沪過の如

(9)

特開昭54-92588(3)

されてよい。過酸化水素はプラチナのコロイド分散液を安定化するに充分な量にて添加されなければならない。特に過酸化水素は塩化白銀酸 19 当り 30 wt % の過酸化水素水が約 2 ~ 5 ml の範囲内の量にて添加されるのが好ましい。勿論等量にて任意の濃度の過酸化水素が添加されてよい。

塩化白銀酸とニチオニ酸ナトリウムと過酸化水素との反応は、短時間のうちにかなりのパーセンテージの塩化白銀酸がプラチナに転換するに充分な温度にて行なわれなければならない。この反応は約 20 ~ 80 °C の範囲内、特に約 45 ~ 65 °C の範囲内の温度にて行なわれるのが好ましい。温度が約 45 °C 以下であると、この反応はほぼ完全に即ち少なくとも約 90 wt % のプラチナが吸着され得る形態に転換するのに長時間を要する。温度が約 80 °C 以上であると、塩化白銀酸とニチオニ酸ナトリウムと過酸化水素の混合物は透明な焦げ茶色ではなく濁つた焦げ茶色になる傾向があり、このことは所要の粒子寸法を越えてしまつたことを示している。上述の温度範囲は好ましいもので

(8)

き従来の任意の手段により水溶媒体より分離される。この担体材料に吸着されたプラチナ触媒は次いで乾燥されて乾燥粉末状に形成される。

担体材料は幾つかの重要な機能を果たす。担体材料は触媒に嵩を与える非常に少量のプラチナを含有する構造体を形成するのを可能にする。又担体材料により、それに担持されていないプラチナ触媒にて得られるものよりもはるかに大きなプラチナ表面積を得ることができる。

導電性が高く表面積が大きいカーボンブラックは燃料電池の電極用の優れた触媒担体となる。しかしプラチナが触媒である他の化学反応に対しても、本発明の方法によればアルミナ、シリカ、木炭の如き従来の任意の触媒担体材料を使用して担体に担持された表面積が大きいプラチナ触媒を形成することができるものと考えられる。

塩化白銀酸内に含有された少なくとも約 90 wt % のプラチナが炭素担体材料により吸着され得ることが解つた。この重量パーセンテージは最初に加えられた塩化白銀酸内に含有されていたプラチ

-501-

(10)

ナの質量を取出してこれを炭素担体材料に吸着されたプラチナの質量と比較することにより計算される。

電子顕微鏡写真により、炭素担体材料に吸着されたプラチナを含有する粒子は $5 \text{ m}\mu$ 以下の、一般に $2.5 \text{ m}\mu$ 以下の平均直径を有していることが解つた。又電子顕微鏡により、粒子寸法は使用された電子顕微鏡の解像力の下限である $0.5 \text{ m}\mu$ 程度であることが解つた。かかる約 $0.5 \text{ m}\mu$ 以下の粒子寸法は本発明により得られたものと考えられる。かくして粒子寸法が小さいことは、電気化学的表面積の測定結果が $140 \sim 215 \text{ m}^2/\text{g}$ であることにより更に実証されたが、このことはプラチナの平均粒子寸法が $2 \sim 1.3 \text{ m}\mu$ であることに対応している。

以下に幾つかの例に基いて更に本発明を詳細に説明する。

例 1

1 g の塩化白銀酸が室温（約 20°C ）に於て 0.1 l の水に溶解された。二チオン酸ナトリウムの

(11)

が 15 分かけて徐々に且つ連続的に添加された。オレンジ色乃至黄色の透明溶液である塩化白銀酸は明るい黄色の透明溶液である二チオン酸ナトリウムの水溶液と過酸化水素の存在の下で混合されると、プラチナを含有するコロイド分散液となつて透明の暗い焦げ茶色に変色した。 2.6 g のカーボンブラック（Cabot Corp. により販売されている VULCAN XC-72）が 0.25 l の水に懸濁され且つ上述した混合物に添加された。その結果炭素担体上に担持されたプラチナ触媒が形成された。炭素上に担持されたプラチナ触媒の分散液が汙過されてその残余物が 70°C にて乾燥され、炭素上に担持されたプラチナ触媒が粉末状にて形成された。

電子顕微鏡写真により、プラチナ粒子の大きさは約 $0.5 \sim 2.0 \text{ m}\mu$ の範囲に一様に分布していることがわかつた。プラチナの約 95 wt\% が炭素担体材料に吸着された。

例 3

この例 3 は炭素担体材料上に担持されたプラチ

特開昭54-92588(4)

$100 \text{ g}/\text{l}$ 水溶液 20 ml が徐々に且つ連続的に加えられた。オレンジ色乃至は黄色の透明な溶液である塩化白銀酸は明るい黄色の透明溶液である二チオン酸ナトリウムの水溶液と混合されると、プラチナを含有するコロイド分散液となつて透明の暗い焦げ茶色に変色した。約 4 日間放置すると、分散された粒子の僅かな部分がこのプラチナを含有するコロイド分散液より沈降した。

しかしあれて間もないプラチナを含有する分散液の方が容易に炭素担体材料上に吸着されることが解つた。 250 ml の水に懸濁された 2.6 g のカーボンブラック（Cabot Corp. により販売されている VULCAN XC-72）が、作られて間もないプラチナを含有する分散液に添加されて炭素上に担持されたプラチナ触媒が形成された。

例 2

1 g の塩化白銀酸が 0.1 l の水に溶解されて約 60°C の温度に加熱された。 30 体積% の過酸化水素 4 ml が添加された。かくして得られた混合物に $60 \text{ g}/\text{l}$ の二チオン酸ナトリウム水溶液 20 ml

(12)

ナ触媒を形成する方法そのものを示すものである。 2.6 g のカーボンブラック（Cabot Corp. により販売されている VULCAN XC-72）が 250 ml の水に懸濁された。かくして得られた混合物に 1 g の塩化白銀酸を含有する水溶液 50 ml が添加され、その混合物が 45°C に加熱された。 30 体積% の過酸化水素 4 ml が添加され、次いで $30 \text{ g}/\text{l}$ の二チオン酸ナトリウム水溶液 50 ml が徐々に且つ連続的に添加された。

かくして炭素上に担持されたプラチナ触媒が形成された。電子顕微鏡写真により、プラチナ粒子の寸法が約 $0.5 \sim 2 \text{ m}\mu$ の範囲で一様に分布していることがわかつた。約 95 wt\% のプラチナが炭素担体に吸着された。

以上に於ては本発明をその特定の実施例及び幾つかの例について詳細に説明したが、本発明はかかる実施例に限定されるものではなく、本発明の範囲内にて種々の修正並びに省略が可能であることは当業者にとつて明らかであろう。

(13)

-502-

(14)